

УДК 547.295.1:542.94

Catalytic Hydrogenation of Pentanoic Acid over VIII Group Metals

**Irina L. Simakova^{a,b,*},
Yuliya S. Demidova^{a,b}, Sergey A. Prikhodko^{a,b},
Mikhail N. Simonov^{a,b} and Anton Yu. Shabalin^{a,b,*}**

*^aBoreskov Institute of Catalysis
5 pr. Ak. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia*

*^bNovosibirsk State University
2 Pirogova Str., Novosibirsk, 630090, Russia*

Received 10.07.2015, received in revised form 29.07.2015, accepted 20.08.2015

Liquid phase pentanoic acid hydrogenation in nonpolar hydrocarbon solutions (180 °C, 25 bar) was studied over rhenium on titanium oxide catalysts modified also with group VIII metals – platinum, palladium, ruthenium and rhodium. It was shown that during hydrogenation pentanoic acid was converted into pentanol followed by esterification with unreacted pentanoic acid into its pentyl ester, resulting in an equilibrium mixture of pentanoic acid – pentanol – pentyl pentanoate. Conversion of pentanoic acid increased in the row $\text{PdRe/TiO}_2 < \text{RuRe/TiO}_2 < \text{RhRe/TiO}_2 < \text{ReOx/TiO}_2 < \text{PtRe/TiO}_2$. Selectivity to pentanol was elevated over bimetallic catalysts in the sequence $\text{RhRe/TiO}_2 \sim \text{PtRe/TiO}_2 < \text{PdRe/TiO}_2 \sim \text{RuRe/TiO}_2$ and was significantly different from ReOx/TiO_2 . The highest selectivity to pentanol was observed over ReOx , supported on the thermally modified titanium oxide while Re over unmodified titania was completely inactive under the same reaction conditions.

Keywords: pentanoic acid, hydrogenation, pentanol, pentyl pentanoate, catalysts, titania, ReOx , PtRe , PdRe , RuRe , TPR.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-439-449.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: simakova@catalysis.ru

Каталитическое гидрирование пентановой кислоты на металлах VIII группы

И.Л. Симакова^{а,б}, Ю.С. Демидова^{а,б},
С.А. Приходько^{а,б}, М.Н. Симонов^{а,б}, А.Ю. Шабалин^{а,б}

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

^бНовосибирский государственный университет
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Изучен процесс жидкофазного гидрирования пентановой кислоты (ПК) в неполярных средах (180 °С, давление водорода 25 атм) на немодифицированном рениевом катализаторе, нанесенном на диоксид титана, а также рениевом катализаторе, модифицированном металлами VIII группы – платиной, палладием, рутением и родием. Показано, что в ходе гидрирования пентановой кислоты образуется пентанол, который взаимодействует с пентановой кислотой с образованием соответствующего пентилового эфира, при этом устанавливается равновесие пентановая кислота – пентанол – пентилпентаноат. Конверсия пентановой кислоты увеличивается в ряду $PdReOx/TiO_2 < RuReOx/TiO_2 < RhReOx/TiO_2 < ReOx/TiO_2 < PtReOx/TiO_2$. Селективность образования пентанола возрастает в ряду модифицированных катализаторов $RhReOx/TiO_2 \sim PtReOx/TiO_2 < PdReOx/TiO_2 \sim RuReOx/TiO_2$ и значительно отличается от селективности катализатора $ReOx/TiO_2$. Наибольшая селективность образования пентанола наблюдается на $ReOx$, нанесенном на термически модифицированный оксид титана, в то время как Re на немодифицированном оксиде титана не проявляет активности в сопоставимых условиях.

Ключевые слова: пентановая кислота, гидрирование, пентанол, пентилпентаноат, катализаторы, оксид титана, $ReOx$, $PtRe$, $PdRe$, $RuRe$, $RhRe$, термoproграммируемое восстановление.

Введение

Спирты находят широкое применение в промышленности. Например, жирные спирты являются неионными поверхностно-активными веществами, широко используемыми как эмульгаторы, смягчающие средства, загустители в пищевой и косметической промышленности [1]. Кроме того, они выступают исходными интермедиатами для синтеза разнообразных соединений, например алкиламинов и алкилсульфатов, а также используются в реакциях кросс-сочетания, таких как реакция Гербе-Морковникова, для синтеза разветвленных алканов. Следует заметить, что мировое производство жирных спиртов составляет 3,35 млн т в год с прогнозируемым ростом 3,2 % на период 2012-2017 гг. [2]. Жирные спирты в основном получают через каталитическое гидрирование жирных кислот, метиловых эфиров и восков (сложные эфиры жирных кислот). Гидрирование кислот в спирты является довольно сложной

задачей по сравнению с гидрированием карбонильных соединений в связи с низкой поляризуемостью, а следовательно, и с реакционной способностью карбоксильной группы. Традиционно используют медно-хромовые катализаторы, однако гидрирование в их присутствии требует высоких температур (200–300 °C) и давлений 20–30 МПа [3]. Кроме того, хром представляет собой опасное вещество с точки зрения экологии, применения которого следует избегать. Гидрирование карбоксильной группы молочной кислоты с образованием пропиленгликоля в мягких условиях в присутствии Cu/SiO₂ было показано в работах [4–6]. Известно, что благородные металлы, такие как Ru, Rh, Pt и Pd, активны в гидрировании карбоксильных кислот. Многие типы рутениевых катализаторов проявляют активность в гидрировании карбоксильной группы при достаточно жестких условиях реакции, среди которых наибольшая селективность образования спиртов из метиллауриата достигается на Ru-Sn/Al₂O₃ (250 °C, 5–6 МПа) [7]. Другие рутенийсодержащие катализаторы, такие как рутений, нанесенный на углеродный носитель (373 К, 6 МПа), диоксид рутения (423–523 К, 20–95 МПа), гептаоксид рутения (423–473 К, 25–35 МПа), также были активны в гидрировании карбоксильных групп кислот только в жестких условиях реакции [8]. В связи с этим разработка более эффективных катализаторов для осуществления селективного синтеза спиртов в приемлемых условиях реакции весьма актуальна. Исследования последних лет свидетельствуют о существенно возросшем интересе к применению в качестве носителей восстанавливаемых оксидов, таких как CeO₂, ZrO₂, TiO₂, WO₃ и MoO₃, а также и/или промоторов (Sn, Ge, Fe) для повышения гидрирующей активности металлов платиновой группы [9]. Например, было показано, что при переходе от Al₂O₃ к TiO₂ активность и селективность образования спиртов увеличиваются; это объясняется более слабым взаимодействием метал-носитель Ru-Ti, что согласуется с данными термопрограммируемого восстановления (ТПВ) [10]. Среди кислот, получаемых на базе возобновляемого растительного сырья, наряду с жирными кислотами особый интерес представляют кислоты, синтезируемые из лигноцеллюлозного сырья, такие как левулиновая и пентановая кислоты, вовлечение которых в переработку позволит значительно расширить сырьевую базу для синтеза ряда ценных спиртов.

Цель настоящей работы – исследование процесса каталитического гидрирования пентановой кислоты в соответствующий спирт в неполярных средах в присутствии катализаторов на основе Re, нанесенного на диоксид титана, а также допированного металлами VIII группы – платиной, палладием, рутением и родием.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали пентановую кислоту (ПК) (99 % основного вещества, Acros Organics, Belgium), декан (ТУ 6-09-659-73 ХЧ), водород технический марка Б (СОВ не менее 99,95 %, ГОСТ 3022-80) без дополнительной очистки. Для синтеза катализаторов брали оксид титана TiO₂ (анатаз) (Degussa, S_{уд} = 320 м²/г). В качестве прекурсоров активного компонента применяли следующие реагенты: палладий хлорид PdCl₂ (ТУ 6-09-2025-84 Реахим, г. Москва), рениевая кислота HReO₄ (ТУ 38-301-41-137-90 Реахим, г. Москва), кислота платинохлористоводородная 6-водная H₂PtCl₆ (ТУ 2612-034-00205067-2003 ОАО АУРАТ, г. Москва), рутений хлорид гидрат RuCl₃ (ТУ 2625-066-00196533-2002 Красцветмет, г. Красноярск), родий хлорид 4-водный RhCl₃ (ТУ 2625-047-00205067-2003 ОАО АУРАТ, г. Москва).

Синтез катализаторов гидрирования. Катализатор 4 % ReOx/TiO_2 получали нанесением раствора HReO_4 на оксид титана с последующей сушкой и восстановлением в соответствии с данными ТПВ. Синтез биметаллических катализаторов PtRe/TiO_2 , PdRe/TiO_2 и RuRe/TiO_2 с атомным соотношением металлов VIII группы/рений = 1:1 проводили последовательным нанесением металлов из их прекурсоров, синтез катализатора RhRe/TiO_2 (ат. соотношение 1:1) проводили совместным нанесением водных растворов прекурсоров пропиткой по влагоемкости оксида титана. Высушенные при 110 °С в течение 17 ч катализаторы восстанавливали водородом, поднимая рабочую температуру до температуры, не ниже определенной при исследовании соответствующих катализаторов методом ТПВ. Катализатор перед выгрузкой из реактора пассивировали газообразным азотом, содержащим ~0,002 вес. % кислорода.

Физико-химические методы анализа. Определение процентного содержания металла на углеродном носителе проводили рентгеноспектральным методом на флуоресцентном анализаторе VRA-30 с Сг-анодом рентгеновской трубки.

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием монохроматизированного излучения $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486,61$ эВ, 205 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней металлического золота и меди: $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,67 эВ). Обзорные спектры записывали при энергии пропускания анализатора – 50 эВ, отдельные спектральные районы – 10 и 20 эВ.

Анализ методом ПЭМБР проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения «JEM-2010» (Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Средний диаметр частиц (не менее 250 частиц) рассчитывали по следующей формуле:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i}, \quad (1)$$

где x_i – число частиц с диаметром d_i .

Элементный анализ поверхности образцов (EDX) проводили с энергодисперсионным рентгеновским детектором «EDAX DX-4» фирмы Ametek Inc., США. Площадь анализируемой поверхности составляла 150-300 nm^2 .

Исследования носителя и нанесенных катализаторов методом ТГ-ДТА-МС были выполнены на приборе Netzsch STA 409 PC, сопряженном с масс-спектрометром SRS UGA 200. Измерения проводились с использованием корундовых тиглей. Прободержатель ДТА вместе с тиглями был предварительно прогрет до 1000 °С в потоке воздуха. Кривые коррекции были записаны в соответствии с требованиями эксперимента от 50 до 600 °С со скоростью 10°/мин в токе аргона, затем в смеси аргона и водорода. Навеска образца составляла 50-52 мг. После загрузки образца и установки тигля на держатель температуру поднимали до 50°С и выдерживали 1 ч для погашения инерционности печи и установления теплового равновесия. Термические кривые образцов были записаны в диапазоне от 50 до 600 °С со скоростью нагрева 10°/мин в атмосфере аргона с использованием 15 % смеси водорода в аргоне (20 мл/мин), дополнительно разбавляемой аргоном, подаваемым на весы прибора (20 мл/мин). Полученные данные были

обработаны с помощью программы Netzsch Proteus Analysis и затем совмещены с данными масс-спектрометра в программе OriginPro 7.5G.

Гидрирование пентановой кислоты. Эксперименты по жидкофазному гидрированию пентановой кислоты в декане проводили в автоклаве (150 мл) из нержавеющей стали с перемешиванием под давлением водорода 25 атм при 180 °С с автоматическим контролем за объемом поглощенного газа. Загрузка пентановой кислоты – 0,875 ммоль, декана – 25 мл. Масса катализатора и продолжительность эксперимента указаны далее по тексту.

Идентификацию конденсированных продуктов проводили методом хроматомасс-спектрологии на приборах VG-7070 GC/MS (колонка 30 м x 0,2 мм Silicone SE-30) и Agilent 5973N EI/PCI (колонка 30 x 0,25 мм HP-5ms). Количественный анализ реакционных смесей проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-80 (НПО «Агроприбор») с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой насадочной колонкой 2,0 м x 2,0 мм, заполненной сорбентом Chromosorb 101, модифицированным 5 % FFAP. Газ-носитель – азот. Обработка хроматограмм производилась с помощью пакета программ «Гепард».

Результаты и обсуждение

Гидрирование пентановой кислоты проводили в присутствии катализаторов после их предварительного восстановления, как это осуществляли ранее при гидрировании карбоксильной группы молочной кислоты [4-6]. В соответствии с полученными данными ТПВ были определены оптимальные условия высокотемпературной восстановительной обработки для исходного TiO_2 (рис. 1), ReOx/TiO_2 (рис. 2) и ряда биметаллических катализаторов PdRe/TiO_2 (рис. 3), RuRe/TiO_2 (рис. 4), PtRe/TiO_2 (рис. 5) и RhRe/TiO_2 (рис. 6). Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) наблюдается заметный экзотермический эффект при температуре ~493 °С для исходного TiO_2 , по-видимому, связанный с десорбцией воды с поверхности оксида титана. Ранее

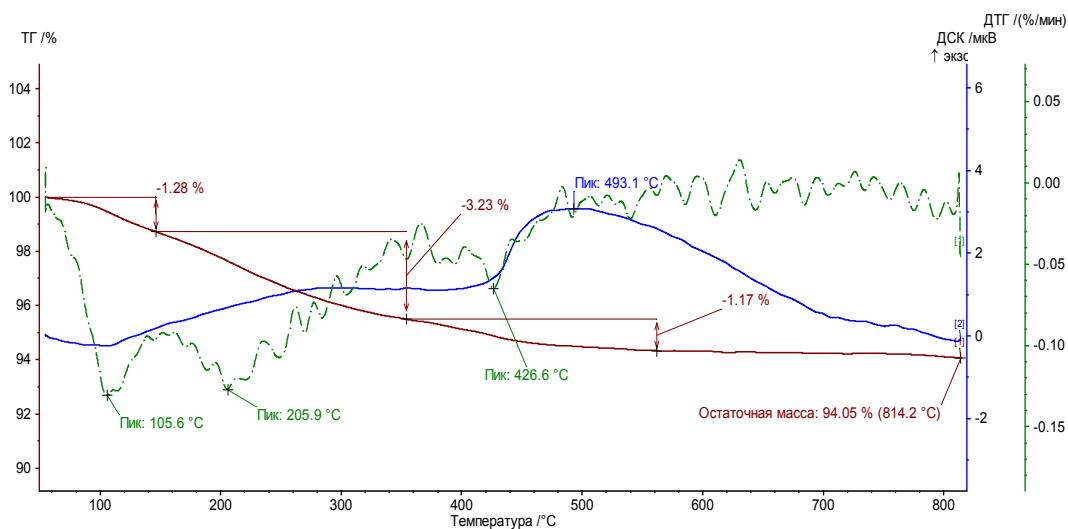
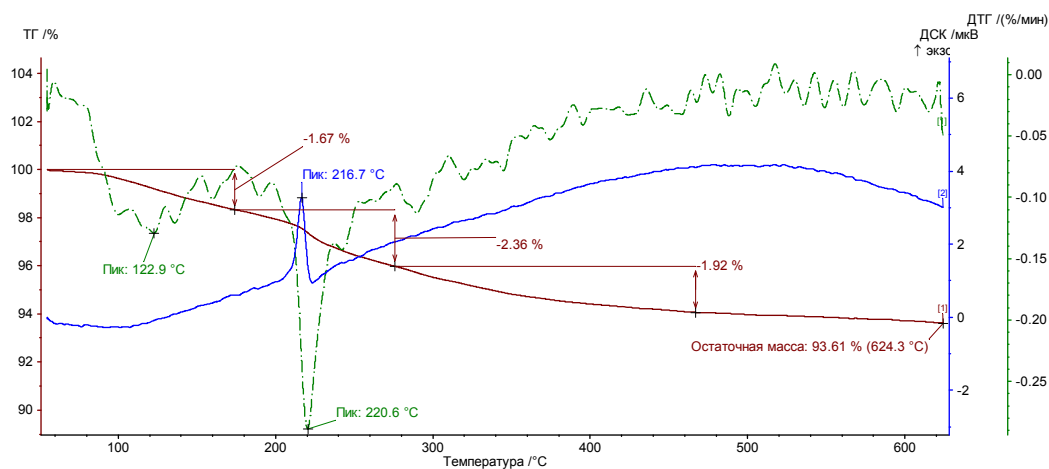
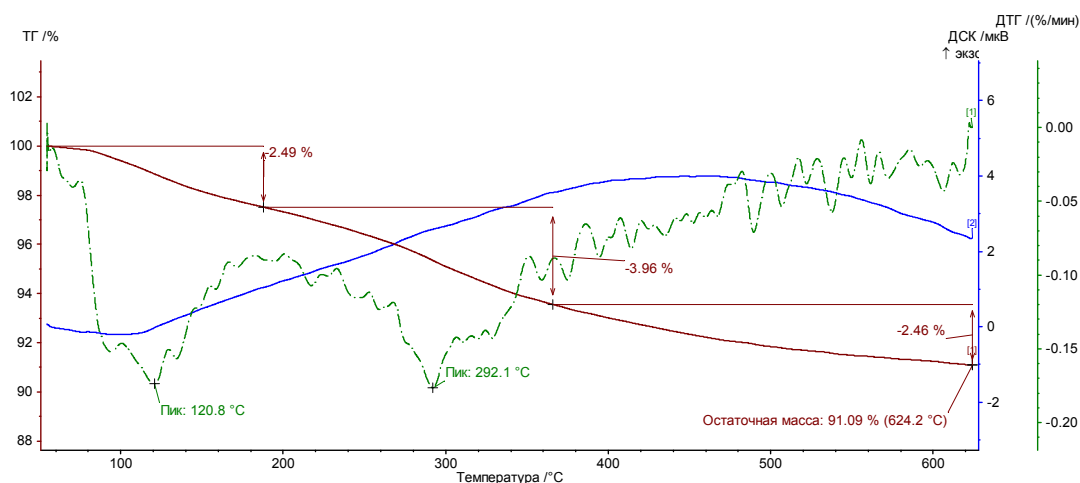
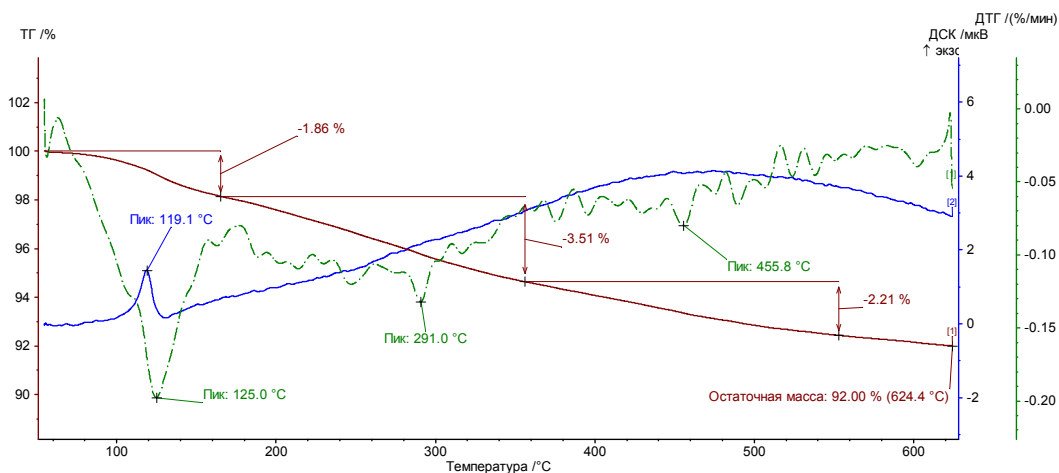
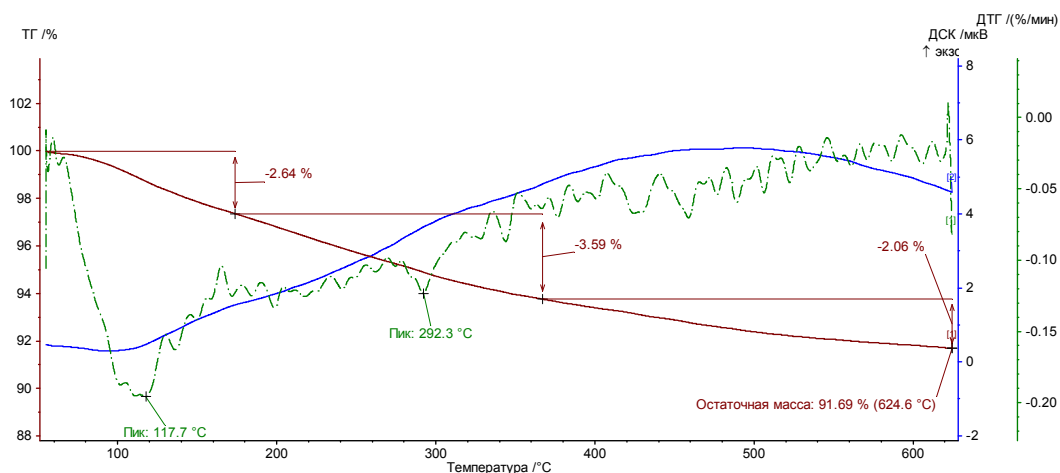


Рис. 1. Данные метода ТГ-ДТА-МС для TiO_2

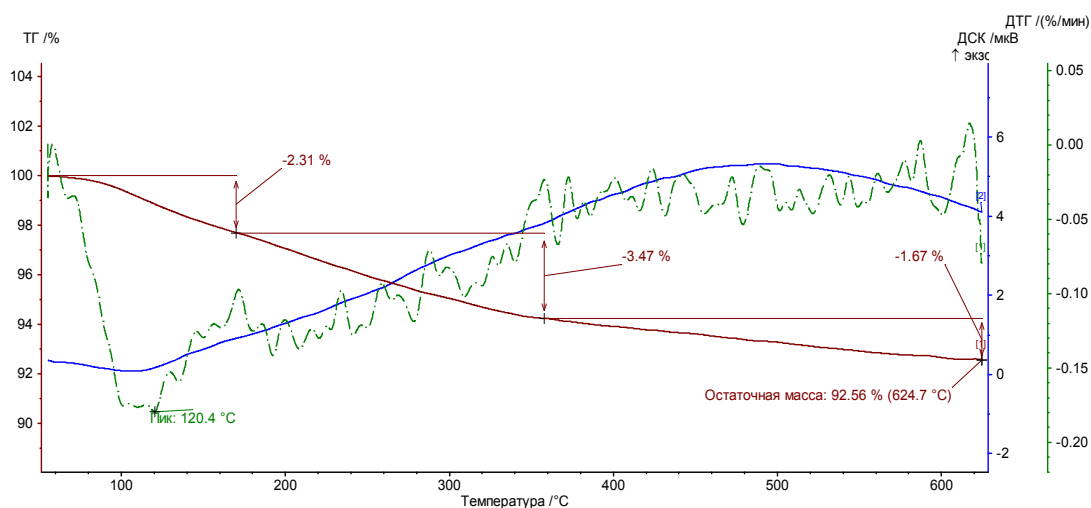
Рис. 2. Данные метода ТГ-ДТА-МС для Re/TiO₂Рис. 3. Данные метода ТГ-ДТА-МС для PdRe/TiO₂

было исследовано влияние температуры прокаливания на химический состав образцов диоксида титана в процессе термообработки в диапазоне температур 150–900 °C [11]. Было показано, что наиболее значительное снижение содержания воды наблюдается в интервале температур 400–500 °C, что совпадает с результатами проведенных термо-восстановительных экспериментов (рис. 1). Как было показано, при нагревании вплоть до 650 °C происходит также заметное уменьшение содержания сульфат-ионов, причем трансформация анатаза в рутил происходит после прокаливания диоксида титана при температуре 900 °C. Исходя из этого, термopодготовка диоксида титана для проведения экспериментов в данной работе проводилась прокаливанием в муфельной печи при 500 °C, которая обеспечивала существенное снижение содержания воды и сульфат-ионов без изменения фазового состава носителя. Восстановление нанесенных катализаторов проводили, поднимая температуру до 360 °C, что обеспечивало полное восстановление прекурсоров до металлического состояния в соответ-

Рис. 4. Данные метода ТГ-ДТА-МС для RuRe/TiO₂Рис. 5. Данные метода ТГ-ДТА-МС для PtRe/TiO₂

ствии с данными ТПР (рис. 2-6). Интересно, что по сравнению с монометаллическим катализатором ReOx/TiO₂ присутствие второго металла Pd, Pt, Ru приводит к повышению температуры восстановления рения с 220 °C (рис. 2) до 292 °C (рис. 3-5), что, по-видимому, связано с большей дисперсностью частиц, формирующихся в ходе синтеза в присутствии металла VIII группы. Следует отметить, что для катализатора RhRe/TiO₂, полученного нанесением из совместных растворов, такой характерный температурный пик, соответствующий восстановлению индивидуального рения в области 200-300 °C, отсутствует, что косвенно указывает на возможное образование биметаллических частиц, представляющих сплав RhRe или твердый раствор замещения.

Методом РФЭС было установлено, что активный компонент представляет собой металлические частицы с незначительной долей окисленного металла, за исключением образцов Re/TiO₂, в которых окисленное состояние рения более значительно, что обусловлено, вероятно,

Рис. 6. Данные метода ТГ-ДТА-МС для RhRe/TiO₂

легкостью его реокисления. Можно предположить, что в восстановительных условиях реакции (180 °C, 25 атм водорода) катионы рения претерпевают обратные изменения.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения катализаторы ReOx/TiO₂, PdRe/TiO₂, RuRe/TiO₂, PtRe/TiO₂ и RhRe/TiO₂ представляют собой нанодисперсные частицы активного металла сферической формы, равномерно распределенные по поверхности диоксида титана. Средний размер частиц активного компонента варьируется от 1,0 до 1,6 нм. С учетом примерно одинакового атомного содержания металла в биметаллических катализаторах, что было подтверждено результатами рентгенофлуоресцентного метода анализа, можно считать, что удельные поверхности активного компонента в навесках катализаторов одинаковой массы имеют сопоставимые значения.

В табл. 1 представлены результаты гидрирования пентановой кислоты в декане на монометаллическом рениевом катализаторе и модифицированном металлами VIII группы. Следует отметить, что катализатор Re, нанесенный на немодифицированный термически TiO₂ не активен в гидрировании карбоксильной группы. Появление каталитической активности TiO₂, после термической модификации может быть связано с более интенсивным взаимодействием карбонильного кислорода кислоты с вакансией кислорода или ионом Ti³⁺ носителя, образующихся в восстанавливаемых носителях за счет удаления -ОН групп в виде воды при термообработке, а также, возможно, присутствующих примесных сульфат-ионов. Это взаимодействие приводит к ослаблению C=O-связи в -COOH-группе кислоты, что способствует разрыву связи C-O и ее гидрированию. Роль катионов рения, по-видимому, связана с увеличением оксифильности поверхности по отношению к карбонильным соединениям за счет взаимодействия Re^{δ+} с неподеленной электронной парой карбонильного кислорода. Определение оптимального соотношения между Re⁰ и Re^{δ+}, необходимое для поддержания активности катализатора, не входило в задачу данной работы и требует отдельного детального исследования.

Полученные результаты указывают на то, что в присутствии водорода каталитические системы вполне стабильны в условиях реакции и за исключением равновесного образования

эфиров пентановой кислоты других продуктов в растворе не образуется. Доля пентанола в продуктах может превышать 70 % в присутствии Re/TiO_2 (на термически модифицированном диоксиде титана). В присутствии катализатора PdRe/TiO_2 образование пентанола происходит наиболее медленно. Максимальные выходы пентанола наблюдаются в присутствии Re/TiO_2 на термически модифицированном диоксиде титана, а среди биметаллических катализаторов – на катализаторе PtRe/TiO_2 . Конверсия пентановой кислоты увеличивается в ряду $\text{PdRe}/\text{TiO}_2 < \text{RuRe}/\text{TiO}_2 < \text{RhRe}/\text{TiO}_2 < \text{ReOx}/\text{TiO}_2 < \text{PtRe}/\text{TiO}_2$. Селективность образования пентанола возрастает в ряду биметаллических катализаторов $\text{RhRe}/\text{TiO}_2 \sim \text{PtRe}/\text{TiO}_2 < \text{PdRe}/\text{TiO}_2 \sim \text{RuRe}/\text{TiO}_2$ и значительно отличается для катализатора ReOx/TiO_2 (на термически модифицированном диоксиде титана).

Селективность образования пентанола снижается с конверсией пентановой кислоты в ходе реакции в основном за счет образования пентилового эфира пентановой кислоты (табл. 1), вместе с тем выход целевого пентанола оказывается выше при более высокой конверсии пентановой кислоты (10 ч) по сравнению с выходом через 6 ч (рис. 7).

Таблица 1. Влияние условий реакции на выход продуктов гидрирования пентановой кислоты. Условия процесса: 0,34 г (0,875 ммоль) пентановой кислоты, 25 мл декана, 200 мг катализатора, парциальное давление водорода 2,5 МПа (постоянное)

Катализатор	Конверсия ПК, %		Селективность образования пентанола, %	
	через 6 ч	через 10 ч	через 6 ч	через 10 ч
Re/TiO ₂ (модиф.)	41	97	71	95
PdRe/TiO ₂	11	96	53	23
RuRe/TiO ₂	32	96	52	23
PtRe/TiO ₂	64	97	44	38
RhRe/TiO ₂	36	96	46	34

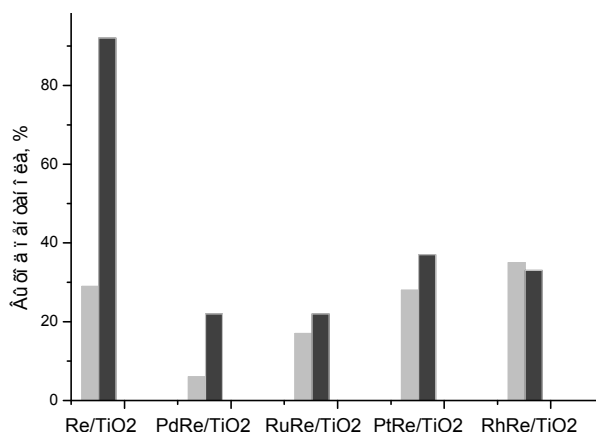


Рис. 7. Выход пентанола: через 6 ч (светло-серый), через 10 ч (темно-серый). Условия процесса: 0,34 г (0,875 ммоль) пентановой кислоты, 25 мл декана, 200 мг катализатора, парциальное давление водорода 2,5 МПа (постоянное)

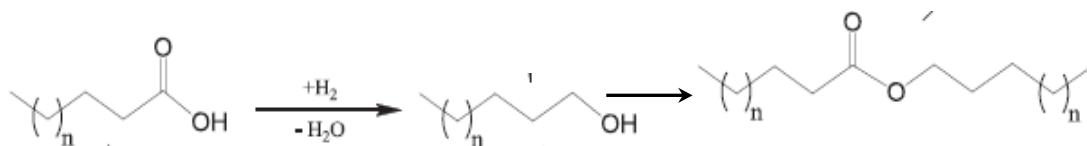


Рис. 8. Маршруты превращения пентановой кислоты в ходе ее каталитического гидрирования

Это свидетельствует о том, что пентилпентаноаты образуются преимущественно путем этерификации пентановой кислоты пентанолом согласно последовательной схеме реакции (рис. 8).

Таким образом, полученные результаты показывают, что гидрирование пентановой кислоты в неполярных средах на немодифицированном рениевом катализаторе, нанесенном на термически модифицированный диоксид титана, – наиболее эффективный метод получения пентанола. Показано, что в ходе гидрирования пентановой кислоты образующийся пентанол взаимодействует с непрореагировавшей пентановой кислотой с образованием соответствующего пентилового эфира. Конверсия пентановой кислоты увеличивается в ряду $\text{PdReOx/TiO}_2 < \text{RuReOx/TiO}_2 < \text{RhReOx/TiO}_2 < \text{ReOx/TiO}_2 < \text{PtReOx/TiO}_2$. Следует отметить, однако, что существенным недостатком катализатора ReOx/TiO_2 является подверженность легкому реокислению с потерей каталитической активности. Модификация рения металлами VIII группы – платиной, палладием, рутением и родием – приводит к стабилизации активного компонента на поверхности носителя, негативно влияя на селективность образования пентанола. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на поиск подходов для эффективной стабилизации активного компонента и сохранения его высокой селективности в отношении спирта.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы, грант № 15-03-09329.

Список литературы

1. Myers D. Surfactant science and technology, John Wiley & Sons. New York, 2005.
2. Boswell C. Detergent alcohols growing capacity will continue to drive down operating rates, 2013.
3. Turek T., Trimm D.L., Cant N.W. The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols, *Catal. Rev.*, 36 (1994) 645–683.
4. Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts, *React. Kin. Cat. Lett.*, 97 (1) (2009): 157-162.
5. Simonov M.N., Simakova I.L., Minyukova T.P., Khassin A.A. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over reduced copper-containing catalysts // *Russ. Chem. Bull.*, 6 (2009): 1086-1090.
6. Simonov M., Zaikin P., Simakova I. Highly selective catalytic propylene glycol synthesis from alkyl lactate over copper on silica: performance and mechanism // *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120 (2012) 340–347.
7. Toba M., Tanaka S., Niwa S., Mizukkami F., Koppány Z., Guczi L., Cheah K.-Y., Tang T.-S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (1999) 243–250.

8. Manyar H.G., Paun C., Pilus R., Rooney D.W., Thompson J.M., Hardacre C. Highly selective and efficient hydrogenation of carboxylic acids to alcohols using titania supported Pt catalysts // Chem. Commun. 46 (2010) 6279–6281.
9. Panchenko V.N., Zaytseva Yu.A., Simonov M.N., Simakova I.L., Paukshtis E.A. DRIFTS and UV-Vis DRS study of valeric acid ketonization mechanism over ZrO_2 in hydrogen atmosphere // J. Mol. Cat. A: Chem., 388–389 (2014) 133–140.
10. Mendes M., Santos O., Jordao E., Silva A. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 217 (2001) 253–262.
11. Зенковец Г.А., Цыбуля С.В., Бургина Е.Б., Крюкова Г.Н. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (анатаз): некоторые особенности формирования структуры при термообработке // Кинетика и катализ. 4 (1999). 623-627.